

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/091410 A1

(51)国際特許分類⁷:

H01M 8/02, 8/10

(21)国際出願番号:

PCT/JP2005/005164

(22)国際出願日: 2005年3月22日 (22.03.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2004-081715 2004年3月19日 (19.03.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気
株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001
東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

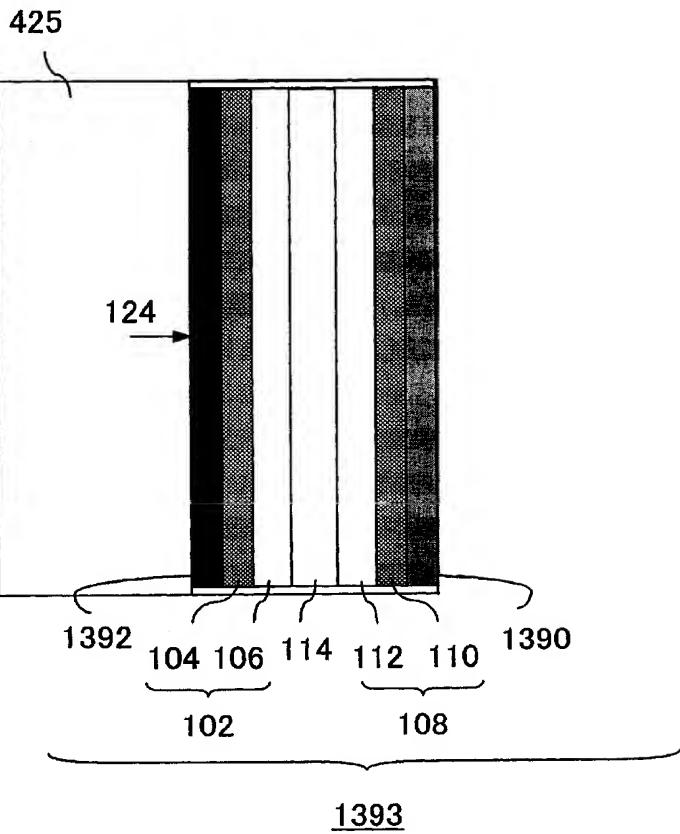
(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 中村 新 (NAKAMURA, Shin) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 英明 (SASAKI, Hideaki) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 関野 省治 (SEKINO, Shouji) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 小畠 毅 (OBATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 小林 竜司 (KOBAYASHI, Kenji) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(54)発明の名称: 固体電解質型燃料電池



(57) Abstract: The power output characteristics of a fuel cell is improved by having a single cell structure (1387) wherein an anode (102) and an oxidant electrode (108) are arranged on respective sides of a solid electrolyte membrane (114) and a surface of the cathode (108) which is not in contact with the solid electrolyte membrane (114) is covered with an evaporation suppressing layer (1388).

(57) 要約: 単セル構造 1387において、固体電解質膜 114 の両側にアノード 102 と酸化剤極 108 を設け、カソード 108 の固体電解質膜 114 に接していない面を被覆する蒸発抑制層 1388 を設けることにより、燃料電池の出力特性を向上させる。



- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体電解質型燃料電池

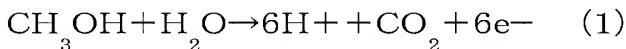
技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質型燃料電池に関する。

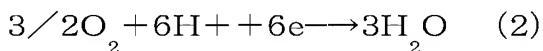
背景技術

[0002] 固体電解質型燃料電池は、アノードおよびカソードと、これらの間に設けられた固体電解質膜から構成され、アノードには燃料が、カソードには酸化剤が供給されて電気化学反応により発電する。アノードおよびカソードは、基材(アノード集電体およびカソード集電体)と、基材表面に備えられたそれぞれの触媒層とを含む。燃料としては、一般的には水素が用いられるが、近年、安価で取り扱いの容易なメタノールを原料として、メタノールを改質して水素を生成させるメタノール改質型や、メタノールを燃料として直接利用する直接型の燃料電池(以下単にDMFCと称す)の開発も盛んに行われている。

[0003] DMFCの場合、アノードでの反応は以下の式(1)のようになる。



また、カソードでの反応は以下の式(2)のようになる。



このように、DMFCでは、メタノール水溶液から水素イオンを得ることができるので、改質器などが不要になり、小型化及び軽量化を図ることができる。また、液体のメタノール水溶液を燃料とするため、エネルギー密度が非常に高いという特徴がある。

[0004] ところで、DMFCにおいては、アノード側からメタノール水溶液が固体電解質膜を透過する現象(クロスオーバ)がおこりやすいことが知られており、カソード側では反応によって生成した水と、クロスオーバによってカソード側に到達した水とがカソードの気体の拡散経路をふさぎ気体の拡散が阻害される、フランディングと呼ばれる現象によって(2)式の反応効率が低下することが知られている。このような構成の燃料電池の特性を向上させるためには、カソードで発生した水を速やかにカソードから蒸散させ、除去する必要がある。

- [0005] フラッディング現象抑制のため、従来から様々な方法が提案されている。例えば、特開平9-245800号公報にはカソードを構成する電極基材の表面に撥水性を付与することにより、カソードからの排水性を向上させる技術が提案されている。
- [0006] また、DMFCにおけるクロスオーバ現象を抑制する他の技術として、例えば特開2000-106201号公報には、気化された燃料を供給する燃料気化層と、前記燃料気化層に積層され、供給された液体燃料を前記燃料気化層に供給する燃料浸透層を備えた技術が提案されている。この燃料を気化供給するDMFC技術によれば、クロスオーバを抑制しつつ、フラッディング現象も抑制することができるとしている。
- [0007] しかしながら、特開平9-245800号公報に記載の方法によると電極基材表面が撥水性を有するため、過度の水がカソードから排出されてしまうという問題が見出された。また、特開2000-106201号公報に記載の方法によっても、酸化剤の供給・排気によって、カソードで生成した水が過度に蒸発してしまうという新たな問題が発生することが見出された。
- [0008] このようにカソードから過度の水が蒸発してしまい、カソードが乾燥すると、そのプロトン伝導性が低下するため、上記式(2)の反応効率が著しく低下する。また、固体電解質膜は、上記式(1)の反応で生成したプロトンをカソードに伝達させ、上記式(2)の反応を効率よく行わせる役割を有する。しかし、カソードの過度な乾燥は固体電解質膜の乾燥につながり、固体電解質膜におけるプロトン伝導性の低下がおこり、プロトンのアノードからカソードの移動が抑制されてしまうという問題も発生した。
- [0009] このように、フラッディング現象抑制のためにはカソードから水を蒸散させ、除去することが好ましいが、必要以上にカソードから水分を除去すると、上記式(2)の反応効率が著しく低下し電池特性が大幅に低下していた。このため、カソード中の含水率を、クロスオーバやフラッディング現象が起こらず、上記式(2)の反応が起こるのに好適な低水分に保持する必要があった。
- [0010] そこで、カソード中の含水量を低水分に保持するために、従来から様々な方法が試みられている。例えば特開2003-68330号公報に開示されている技術では、カソード上に、導電性材料として50重量%以上のカーボンブラックを分散させた稠密な保水性樹脂層を設けた構成が採用されている。また、この技術では保水性樹脂層にこ

れを貫通する貫通孔が設けることが記載されている。この方法では、保水性樹脂層に乾燥防止、通電及び酸化剤の安定供給という特性が求められるが保水性樹脂層が保水し、内部の含水率が高くなるに従って内部の細孔状態等が変化し、安定した通電や酸化剤の供給を行うことが困難であった。また、この保水性樹脂層は、カーボンブラックを含み電気伝導性を有するため、他の電極などとの電気的絶縁性を保たなければならず、個々のセルにそれぞれ保湿層を備える構造体にする際には、金属の固定治具が使えない、隣のセルと間に一定の距離が必要など装置設計上の制約が多かった。

[0011] また、保水性樹脂層として絶縁性の樹脂を用い、これを電極内に混合することで保水性を増すことも考えられるが、このような保水性材料を用いたとしてもやはり、含水率增加とともに内部の細孔状態が変化し酸素の通気性を阻害してしまうという問題が起こっていた。

[0012] 更に、カソード中の含水率を低水分に保持する他の方法として特開2003-331900号公報では、集電体上に酸素の透過が可能な吸水層を設け、この吸水層にカソードで生じた水分を吸収させる構成が開示されている。しかし、特開2003-331900号公報に記載されているような保水性材料は保水に伴って大きく膨潤する性質がある。このため、電極内にこのような保水性材料を混合すると、電極自身が膨潤してしまうことからMEA自身を破壊したり、安定的な酸素供給が困難になるという問題もあった。

発明の開示

[0013] 以上のように、クロスオーバーやフラッディングを抑制するために、電極基材表面に撥水材を用いたり、燃料を気化させることによって供給するDMFCは燃料の利用効率が高く、カソードの含水率を下げることができるものの必要以上に含水率が下がってしまい、従来のDMFCにおいては問題になることのなかったカソードが乾燥するという新たな課題を有することが明らかになった。

[0014] また、これを防ぐためにカソードで生じた水を吸水する吸水層を設けると、吸水層の含水率の増加に伴い、内部の細孔状態が変化するため酸化剤の安定的な供給や導電性の維持が困難となっていた。このように従来の構成の電池では、カソードの含水率を使用に好適な低含水率に維持すること、及び含水率に関わらず保水層の特性

を一定に保つことが困難であった。

- [0015] 本発明は上記事情を踏まえてなされたものであり、その目的は、カソード内の含水率を使用に好適な低含水率に維持すると共に、含水率による内部の細孔状態の変化が少なく酸化剤を安定的に電池に供給可能な蒸発抑制層を設けることによって、燃料電池の出力特性を向上させる技術を提供することにある。
- [0016] 本発明によれば、燃料制限透過部と、アノード集電体と、アノード触媒層と、固体電解質膜と、カソード触媒層と、カソード集電体と、蒸発抑制層と、がこの順に積層され、前記蒸発抑制層は、通気孔を有する材料からなり、前記カソード集電体の面の少なくとも一部を覆うことを特徴とする固体電解質型燃料電池が提供される。なお、通気孔とは蒸発抑制層の一方の面から他方の面まで連通して酸化剤の供給を可能とする孔のことであり、ナノメートルからミリメートルオーダまで様々な孔径のものを含む。
- [0017] 本発明における蒸発抑制層とは、カソードで発生した水を過度に吸収することなく酸化剤流によるカソードの過度な乾燥を抑制し、使用に好適な低水分に保つためのものである。
- [0018] 本発明の蒸発抑制層はカソードで水分が発生し、カソード中の含水率が高くなったりには、これを吸着、吸水、その他、水分を保持する機能を有するものである。また、電池の使用条件によりカソード中の水分が低くなりすぎたときには、蒸発抑制層とカソード中の含水率の差により、水分の脱着、脱水又は水を脱離させ、蒸発抑制層からカソード中への水分の移動を起こすものである。このように本発明の蒸発抑制層は、カソード中の含水率を使用に好適な低水分に保持する機能を有する。更に、本発明の蒸発抑制層はその内部に酸化剤の供給経路を有し、この供給経路は蒸発抑制層の含水率が高くなつても、酸化剤の供給を阻害せず、安定して酸化剤の供給を行うことが可能となるものである。
- [0019] なお、蒸発抑制層が水を保持する機構は、化学吸着であつても物理吸着であつても良く、更にその他、毛管凝縮などの蒸発抑制層中に水を保持する機能であれば良い。
- [0020] また、蒸発抑制層とカソードがどの程度の含水率の差となつたときに蒸発抑制層か

らカソード中への水分の移動が起こるかは、周囲の空気湿度、酸化剤の供給量、温度などの条件によって異なるが、蒸発抑制層の構成材料の種類、通気孔の径、空隙率を調整することにより調節可能であり、これらの条件を設定することにより、蒸発抑制層とカソードが所望の含水率差となったときに、蒸発抑制層からカソード中へ水分を移動させることができる。

[0021] 本発明の蒸発抑制層に好適な材料は、体積膨張率(吸水前後の体積増加率)が4.5以下、好ましくは2以下であり、かつ蒸発抑制層からカソードへの水分移動が起こる温度が80°C以下である材料である。この条件を満たさないと次のような問題が発生する場合がある。

- ・体積膨張率が高いと筐体よりも先にMEAが破壊される
- ・膨張することで酸素拡散が阻害される(通気孔がふさがれる)
- ・燃料電池の運転温度で水分移動が起こらないと、カソードの乾燥に対処できない。

[0022] 本発明の蒸発抑制層に好適な材料としては、セルロース纖維を主成分とする織布または不織布が例示される。セルロース纖維を主成分とする素材は、纖維間に形成された空隙に水を保持する。吸水前後の体積膨張率は2倍以下であり、かつ空隙に保持された水は、通常の燃料電池の動作温度において、蒸発抑制層とカソードとが所定の含水率差となったときに、蒸発抑制層からカソード中へ水分を移動させることができる。

[0023] なお、前述した特開2003-331900号公報の技術において吸水層に用いられているポリアクリルアミド等の材料は本願発明の蒸発抑制層としては不適である。これらの材料はカソードで発生した水を過度に吸収して10倍以上に膨張する上、燃料電池の運転温度においてはカソード中の含水率が低くなつても蒸発抑制層からカソード中へ水分を移動させる割合が低く、燃料制限透過部を有する本発明において用いるとカソード内の水不足を引き起こし、安定的な発電が不可能となつてしまうためである。

[0024] また、発泡金属や多孔性のPTFEのように、その孔の隙間に水を保持する機能を有する材料も、蒸発抑制層として使用することができる。さらに、水を保持する機能を有すれば、パンチングプレートのような有孔の板状部材を酸化剤取込口や酸化剤供

給面等に設けててもよい。特に金属製のパンチングプレートは、熱伝導が良く、内壁面(カソード側)での水の保持を促進するので、蒸発抑制に効果的である。

- [0025] なお、これらの発泡金属、多孔性PTFE、パンチングプレートはその内部に、通気孔として設けた孔や、通気孔を設ける際(発泡金属の発泡時、多孔性PTFEの延伸時、パンチングプレートの機械的方法による開孔時)に生じた微小なボイドなどの孔を有している。このため、これらの材料中では吸着、毛管凝縮、その他、水を保持する作用が複合的に起こっているものと考えられる。
- [0026] これらの蒸発抑制層は単独でも十分に効果を有するが、例えばセルロース繊維とパンチングプレートとを併用することでカソードの表面からの水の蒸発をより効果的に抑制でき、安定した発電を長時間持続することが可能となる。
- [0027] ここで、カソードに接して設けられる態様は、蒸発抑制層がカソードの酸化剤極側集電体に直接接するものであってもよい。こうすることにより、カソードにおける電極反応に充分な酸化剤をカソードの表面全面に一様に供給しつつ、カソードで生成した水は蒸発抑制層によって少なくともカソード表面に滞留するため、カソードの過度の乾燥を抑制することができる。また、蒸発抑制層とカソードとの間の酸化剤および水の移動を阻害しない材料を介して接していてもよい。たとえば、本発明の固体電解質型燃料電池において、前記蒸発抑制層が前記カソード側集電体の面に接して設けられた構成とすることができます。
- [0028] 本発明の固体電解質型燃料電池において、前記アノード側集電体を介して前記燃料極側触媒層に供給される液体燃料を収容する燃料容器が燃料制限透過部に隣接して設けられてもよい。こうすることにより、燃料容器に収容された液体燃料を、燃料制限透過部を経由して確実にアノードに供給することができる。また、燃料電池を小型化することができる。
- [0029] 本発明の固体電解質型燃料電池において、前記燃料制限透過部に対向して設けられ前記液体燃料を吸収する燃料吸収部材を有しても良い。また、前記燃料制限透過部の一部に隣接して設けられ前記液体燃料を吸収する燃料吸収部材と、前記燃料制限透過部の前記燃料吸収部材に隣接していない部分に、電池反応によって生じた気体を排出する気体排出部を有する構成であっても良い。こうすれば、アノード

で生成する二酸化炭素等の気体を気体排出部からアノードの外部に確実に排出することができる。アノード内に二酸化炭素が滞留し、アノード中の燃料の移動を阻害することを大幅に低減できるので、燃料電池の出力特性が安定する。

[0030] なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本発明の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本発明の態様として有効である。

[0031] 以上説明したように、本発明によれば、燃料電池の出力特性を向上させる技術が実現される。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本実施形態に係る単セル構造の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]本実施形態に係る燃料電池の構成を示す上面図である。

[図3]本実施形態に係る単セル構造の構成を模式的に示す断面図である。

[図4]単セル構造を有する燃料電池の構成を示す断面図である。

[図5]実施例に係る燃料電池の出力特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0033] 以下、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、共通の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。

[0034] 図1は、本実施形態に係る燃料電池の単セル構造1393の構成を示す断面図である。図1において、単セル構造1393は、アノード102(アノード集電体104とアノード触媒層106とを含む。)、カソード108(カソード触媒層112とカソード集電体110とを含む)、固体電解質膜114、および蒸発抑制層1390を含む。また、単セル構造1393を構成するアノード102の表面に燃料透過抑制層1392を有し、これを介して燃料容器425が設けられている。

[0035] 単セル構造1393のアノード102には、燃料透過抑制層1392を介して燃料容器425に収容された燃料124が供給される。また、各単セル構造1393のカソード108には、酸化剤126が供給される。燃料124としては、メタノール、エタノール、または他のアルコール類、ジメチルエーテル等のエーテル類、シクロパラフィン等の液体炭化水素等、ホルマリン、ギ酸、あるいはヒドラジン等の液体燃料を用いることができる。液体燃料は、水溶液とすることができます。酸化剤126としては、通常、空気を用いること

ができるが、酸素ガスを供給してもよい。

- [0036] 蒸発抑制層1390は、単セル構造1393中で基体(カソード側集電体)110の固体電解質膜114と反対側の面に接して設けられている。単セル構造1390を有する燃料電池において、蒸発抑制層1390の表面全面が露出構成であってもよく、また、蒸発抑制層1390が露出するような酸化剤126の供給経路を有する構成であってもよい。図1においては蒸発抑制層1390が基体110のカソード側触媒層112と接していない面の全面を被覆しているが、蒸発抑制層1390は基体110の表面の一部を被覆していくてもよい。基体110の全面に蒸発抑制層1390が設けられた構成とすることにより、蒸発抑制層1390で水を確実に保持し、カソード108の過度の乾燥を好適に抑制することができる。このため、カソード側触媒層112および固体電解質膜114の乾燥をさらに抑制することができる。また、蒸発抑制層1390の全面から酸化剤126が吸入されるため、カソード108の全面で電池反応を均一に生じさせることができる。
- [0037] 蒸発抑制層1390は表面または内部の空隙に水分を吸着、吸水等によって保持することが可能である。また、蒸発抑制層1390の表面を親水性とすることで、基体110中の水を積極的に蒸発抑制層1390に保持することができるため、結果としてカソード側触媒層112における電池反応で発生した水を基体110中に適度な量、滞留することができる。この結果、カソード側触媒層112および固体電解質膜114中の水分濃度が、電池の使用を阻害する程度まで低くなった場合には、蒸発抑制層からこれらの部材中への水分移動が起こり、カソード側触媒層112および固体電解質膜114の乾燥を抑制することができる。よって、固体電解質膜114においてプロトンを効率よく移動させること、及びアノード102で発生したプロトンを速やかにカソード108に移動させることができる。そして、カソード108におけるプロトン伝導性を充分に確保することができるため、電池特性を向上させることができる。
- [0038] また、蒸発抑制層1390は、酸化剤の透過を可能とし層の両面を連通させる微細な通気孔を有する。本発明の蒸発抑制層の例としては、基体110の表面に、繊維状材料をシート状に成形した繊維シートを貼り付けた蒸発抑制層1390を設けたものとすることができる。蒸発抑制層をこのような構成とすることにより、水分を保持する性質を充分確保しつつ、通気孔を有しカソード108に酸化剤126を確実に供給するこ

できる。

- [0039] このような纖維状材料としては、体積膨張率が4.5以下であり、かつ蒸発抑制層からカソードへの水分移動が起こる温度が80°C以下である材料を適用することができる。このような材料を選択することで、MEAが蒸発抑制層1390の膨張によって破壊される恐れをなくし、かつ水を吸着又は吸水させる機能を有しながらも、必要なときには80°C以下で蒸発抑制層からカソードへの水分移動が起こることでカソードの過度の乾燥を抑制することが可能となる。
- [0040] 体積膨張率が4.5以下であり、かつ蒸発抑制層からカソードへの水分移動が起こる温度が80°C以下である材料としては、以下の保水性ポリマーの一または二以上からなる不織布または織布を用いることができる。保水性ポリマーとして、たとえばセルロース等の多糖系、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリエステル、ステレンジビニルベンゼン系、が例示される。
- [0041] 上記のうち、たとえばバイオセルロース、綿花セルロース等のセルロース纖維により構成されたセルロース纖維シート等の保水性纖維シートは、保水性および酸素透過性のバランスにすぐれるため、好ましく用いることができる。
- [0042] また、蒸発抑制層1390に纖維シートを用いて、通気孔を形成する場合、纖維の線径を10ー50 μm程度とすることができる。また、この場合の空隙率を例えば、70ー90%程度、厚さを30ー300 μm程度とすることができる。
- [0043] 層の両面を連通させる微細な通気孔を有する蒸発抑制層1390としては、酸化剤126を透過可能な多孔質材料を用いることができる。多孔質材料としてはたとえば、発泡金属や多孔性PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を用いることができる。
- [0044] 多孔性PTFEは例えば、押出成形したものを延伸させ、多孔性としたものである。延伸はMD方向(PTFEの搬送方向と同一方向)、TD方向(PTFEの搬送方向と直交する方向)又はこれらの二方向に行うことが可能である。この延伸方向や延伸速度を調節することにより、内部の孔径を調節することが可能である。
- [0045] 多孔性PTFEの場合、乾燥時の通気孔の孔径は、たとえば3nm以上、好ましくは10nm以上とすることができます。こうすることにより、酸化剤126を確実にカソード108に供給することができる。また、乾燥時の通気孔の孔径は、たとえば20nm以下、好まし

くは15nm以下とすることができます。こうすることにより、単セル構造1393からの水の蒸発を確実に抑制すると共に、カソードの水分が不足したときには、蒸発抑制層からカソードへ水を移動させることができます。なお、乾燥時の通気孔の孔径は、たとえばSEM観察により蒸発抑制層断面の通気孔の孔径を測定することにより求められる。

- [0046] 発泡金属を用いる場合、乾燥時の通気孔の孔径は上記多孔性PTFEと同様の孔径とすることができます。発泡金属は、金属マトリックス中に無数の気泡を有する金属多孔体のことであり、0.05～1.0mm程度の太さの骨格が網目状に連なることによって高多孔率を有する金属材料である。金属の材質としては、たとえばニッケル、ニッケルクロム合金、銅及びその合金、銀、アルミ合金、亜鉛合金、鉛合金、チタン合金などが挙げられるが、電気抵抗が小さければ使用できるので、必ずしもこれらに限定されない。
- [0047] また、このような発泡金属や多孔性PTFEを用いた場合の蒸発抑制層1390の空隙率は、たとえば30%以上、好ましくは50%以上とすることができます。こうすることにより、酸化剤126をカソード108に確実に供給する構成とすることができます。また、蒸発抑制層1390の空隙率は、たとえば、90%以下、好ましくは85%以下とすることができます。さらに望ましくは、60～80%である。こうすることにより、単セル構造1393からの水の蒸発を確実に抑制すると共に、カソードの水分が不足したときには、蒸発抑制層からカソードへ水を移動させることができます。なお、蒸発抑制層1388の空隙率は、たとえばSEM観察により蒸発抑制層断面中の通気孔の割合を測定することにより求めることができる。
- [0048] なお、このように発泡金属やPTFEを用いた蒸発抑制層においては、酸化剤の透過が可能なよう蒸発抑制層の両面は通気孔によって連通されている。
- [0049] 蒸発抑制層1390には、酸化剤126を透過させる通気孔を有する材料として、酸化剤供給孔を有するアルミニウム板、ステンレス板等の金属板や、酸化剤供給孔を有するPTFE板等のプラスチック板のようなパンチングプレートを用いてもよい。パンチングプレートは、板状材料に機械的的方法によって規則的又は不規則に孔を開けたものである。パンチングプレートの開孔方法は特に限定されないが、型抜きやドリルの方法を用いることができる。

- [0050] 酸化剤供給孔の孔径は、たとえば $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、とすることができる。こうすることにより、酸化剤126を確実にカソード108に供給することができる。また、酸化剤供給孔の孔径は、たとえば $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。こうすることにより、蒸発抑制層1388に確実に水を保持させておくことができる。
- [0051] また、パンチングプレートの開口率を、たとえば10%以上、好ましくは30%以上とすることができる。こうすることにより、酸化剤126をカソード108に確実に供給する構成とすることができる。また、蒸発抑制層(パンチングプレート)1388の開口率は、たとえば90%以下、好ましくは70%以下とすることができる。こうすることにより、蒸発抑制層1388において水を確実に保持することができる。
- [0052] なお、このような金属板やPTFE板などのパンチングプレートを用いた蒸発抑制層においては、酸化剤の透過が可能なよう蒸発抑制層の両面は通気孔によって連通されている。
- [0053] また、これらの纖維状材料、通気孔を有する発泡金属や多孔性PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、金属板やPTFE板等のプラスチック板のパンチングプレートを組み合わせて多層とした蒸発抑制層を用いることもできる。
- [0054] また、蒸発抑制層1390の厚さは、構造体維持するための機械的強度が必要である観点からたとえば乾燥時で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができる。また、蒸発抑制層1390は、酸化剤126を効率よく透過させる必要があるため、層厚を薄くすることが望まれる。たとえば、蒸発抑制層1390の乾燥時の厚さを $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。たとえば、セルロース纖維シートを用いる場合、このような蒸発抑制層1390を安定的に形成することができる。
- [0055] 単セル構造1393では、カソード108の外側を覆う蒸発抑制層1390を設けることにより、カソード108への酸化剤126の供給を確保しつつ、カソード側触媒層112および固体電解質膜114の過度の乾燥を確実に抑制することができる。このため、単セル構造1393は優れた出力を長期間安定的に発揮することができる。
- [0056] 固体電解質膜114は、アノード102とカソード108を隔てるとともに、両者の間で水素イオンを移動させる役割を有する。このため、固体電解質膜114は、水素イオンの

伝導性が高い膜とすることができます。また、化学的に安定であって機械的強度が高い膜とすることができます。固体電解質膜114を構成する材料としては、スルホン基、リン酸基等の強酸基や、カルボキシル基等の弱酸基等の極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイルー1, 4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾール等の芳香族縮合系高分子;スルホン基含有パーフルオロカーボン(ナフィオン(デュポン社製)(登録商標)、アシプレックス(旭化成社製));カルボキシル基含有パーフルオロカーボン(フレミオンS膜(旭硝子社製)(登録商標));等が例示される。

[0057] アノード102およびカソード108は、それぞれ、触媒を担持した炭素粒子と固体電解質の微粒子とを含むアノード側触媒層106およびカソード側触媒層112をそれぞれ基体上(アノード側集電体104およびカソード側集電体110)に形成した構成とすることができる。

[0058] アノード側触媒層106の触媒としては、白金、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、レニウム、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウム、またはこれらの合金等が例示される。カソード108に用いるカソード側触媒層112の触媒としては、アノード側触媒層106と同様のものを用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお、アノード側触媒層106およびカソード側触媒層112の触媒は同じもの用いても異なるものを用いてもどちらでもよい。

[0059] アノード102およびカソード108は、それぞれ、触媒を担持した炭素粒子と固体電解質の微粒子とを含むアノード側触媒層106およびカソード側触媒層112をそれぞれ基体アノード側集電体104およびカソード側集電体110上に形成した構成とすることができる。

[0060] アノード側触媒層106およびカソード側触媒層112における固体電解質の微粒子は、同一のものであっても異なるものであってもよい。ここで、固体電解質の微粒子は、固体電解質膜114と同じ材料を用いることができるが、固体電解質膜114とは異なる材料や、複数の材料を用いることもできる。

[0061] アノード102、カソード108ともに、基体(アノード側集電体)104および基体(カソ-

ド側集電体)110としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属、金属繊維シート等の導電性多孔性材料等を用いることができる。このうち、焼結金属、発泡金属、金属繊維シート等の金属を用いることにより、アノード102およびカソード108の集電特性を向上させることができる。

- [0062] 単セル構造1393の作製方法は特に制限がないが、たとえば以下のようにして作製することができる。
- [0063] まず、アノード102およびカソード108を作製する。これらの触媒電極は、たとえば、カーボンペーパーなどの基体(集電体)上に、触媒物質と固体高分子電解質とを含む触媒層を形成することにより得られる。まず、含浸法等の触媒担持手法により炭素粒子に触媒を担持させる。次に触媒を担持させた炭素粒子と固体高分子電解質とを溶媒に分散させ、触媒層形成用の塗液を調製する。前記塗液を基体104または基体110に塗布し、乾燥させることによってアノード側触媒層106またはカソード側触媒層112を形成する。
- [0064] 基体104または基体110への塗液の塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。塗液は、約 $1\text{ }\mu\text{m}\text{--}2\text{mm}$ の厚さで塗布する。その後、使用する固体高分子電解質に応じた加熱温度および加熱時間で加熱して乾燥させる。
- [0065] 固体電解質膜114は、用いる材料に応じて適当な方法を採用して作製することができる。たとえば、有機高分子材料を溶媒に溶解ないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥させることにより得ることができる。
- [0066] 得られた固体電解質膜114を、アノード102およびカソード108で挟み、ホットプレスし、膜-電極接合体を得る。このとき、両電極の触媒が設けられた面と固体電解質膜114とが対向するようにする。ホットプレスの条件は、材料に応じて選択されるが、たとえば、固体高分子電解質の軟化温度やガラス転位温度を超える温度とする。具体的には、たとえば、温度 $100\text{--}250^\circ\text{C}$ 、圧力 $5\text{--}100\text{kgf/cm}^2$ 、時間 $10\text{--}300$ 秒程度とする。
- [0067] こうして得られた膜-電極接合体のカソード108の表面に蒸発抑制層1390を設け

る。また、アノード102の表面に燃料透過抑制層1392を設ける。たとえば、カソード108の表面に蒸発抑制層となるセルロース繊維シート部材を接着してもよい。また、カソード108の表面に多孔質基材を配置し、その表面に保水性ポリマーの溶液を塗布し、乾燥させてもよい。また、膜-電極接合体と蒸発抑制層1390とを枠体の中に配置し、リベットで固定してもよい。

[0068] こうして、膜-電極接合体のカソード側に蒸発抑制層1390が設けられた単セル構造1393が得られる。

[0069] 図2は、単セル構造1393を有する燃料電池の構成の一例を示す図である。図2に示した燃料電池1389は、複数の単セル構造1393と、複数の単セル構造1393に配して設けられた燃料容器811と、燃料容器811に燃料を供給するとともに、燃料容器811を循環した燃料を回収する燃料タンク851とを含む。燃料容器811と燃料タンク851とは、燃料通路854および燃料通路855を介して連結される。なお、図2の燃料容器811は、図1の燃料容器425に対応する。

[0070] 本実施形態において、燃料容器811には、燃料通路854を介して燃料が供給される。燃料は、燃料容器811内に設けられた複数の仕切板853に沿って流れ、複数の単セル構造1393に順次供給される。複数の単セル構造1393を循環した燃料は、燃料通路855を介して燃料タンク851に回収される。

[0071] (第二の実施形態)

単セル構造の構成は基本的には図1の単セル構造1393と同様であるが、蒸発抑制層1390として2種の部材を用いた点が異なる。

[0072] つまり、蒸発抑制層1390として、まずカソードと隣接する位置にセルロース繊維からなるシートを設け、その上に多数の通気孔が設けられたパンチングプレートを設ける。パンチングプレートは、酸化剤126を単セル構造1393内に供給しつつ、蒸発抑制層1390の外側を保護し、蒸発抑制層1390中が表面から乾燥することをより効果的に抑制する。パンチングプレートの開口率を調節することにより、酸化剤126と水の透過を容易に調整することができる。

[0073] パンチングプレートとしては、開口部を備えたアルミニウム板、ステンレス板等の金属板が好ましい。パンチングプレートとしては、通気孔を有するPTFE板等のプラス

チック板としてもよい。通気孔の孔径は、たとえば1 μm以上、好ましくは10 μm以上、とすることで、酸化剤126を確実にカソード108に供給することができる。また、酸化剤供給孔の孔径は、たとえば5000 μm以下、好ましくは100 μm以下とすることができる。こうすることにより、蒸発抑制層1390に確実に水を保持させておくことができる。

[0074] (第三の実施形態)

第三の実施形態は、単セル構造1393(図1)において、制限透過層1392の外側に接して燃料吸収部材が設けられているものである。本実施形態では、蒸発抑制層1390は、セルロース纖維とパンチングプレートの2種の部材からなっている。

[0075] 図3は、本実施形態に係る燃料電池の構成単位である単セル構造の構成を模式的に示す断面図である。図3に示した単セル構造1394の構成は、図1に示した単セル構造1393において、制限透過層1392に隣接する燃料容器425が、制限透過層1392に対向しその外側に接する燃料吸収部1396を有する構成となっている。また、制限透過層1392の表面の周縁部分に、燃料吸収部1396と接触していない非接触部1395が形成されている。

[0076] 燃料吸収部1396の材料は、液体燃料を吸収し、また液体燃料に対する耐食性を有する材料とすることができます。燃料吸収部1396は、発泡体などの多孔質材料で構成することができる。燃料吸収部1396の材料として、具体的には、たとえば、ポリウレタン、メラミン、ナイロンなどのポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、セルロース、またはポリアクリロニトリルなどの樹脂を用いることができる。

[0077] 制限透過層1392の外側に、燃料吸収部1396を当接させることにより、燃料容器425内の液体燃料の量が減少した際にも、燃料吸収部1396に吸収された液体燃料を制限透過層1392を経由してアノード102に確実に供給することができる。このため、燃料電池をより一層安定的に運転することができる。また、カートリッジ内の液体燃料の液面の位置が変動した際にも、燃料電池を安定的に運転することができる。

[0078] また、制限透過層1392の一部が燃料吸収部1396に接していない非接触部1395が設けられている。こうすることにより、アノード102において上記式(1)の反応により

生成した二酸化炭素等の気体を非接触部1395から制限透過層1392の外部に効率よく排出することができる。このため、アノード102中のこれらの気体が滞留するのを抑制することができる。このように、燃料吸収部1396との接触部分から燃料124がアノード102に効率よく供給されるとともに、燃料極102で生成した気体の通路が確保されるため、燃料124と気体の物質移動をさらに効率よく行うことができる。よって、燃料電池の出力特性を向上させることができる。

- [0079] 図4は、単セル構造1394を有する燃料電池の構成を示す断面図である。図4は、図3に示した燃料電池の各単セル構造1394を構成する一枚の制限透過層1392の外側の表面に燃料吸収部1396が設けられた構成である。
- [0080] 燃料容器811の壁面近傍が非接触部1395となっており、アノード102で生成した気体はアノード102から非接触部1395を通って気液分離膜1397を透過し、燃料容器811の外部に排出される。
- [0081] 気液分離膜1397の材料は、たとえば、PTFE多孔性気液分離膜の材料として例示したものとすることができる。気液分離膜1397を設けることにより、燃料容器811からの燃料124の漏出を抑制しつつ、アノード102中の気体を効率よく排出することができる。
- [0082] 以上、本発明を実施の形態に基づいて説明した。これらの実施の形態は例示であり、それらの各構成要素や各処理プロセスの組み合わせにいろいろな変形例が可能のこと、またこうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

実施例

- [0083] 本実施例では、構成要素の異なる4種類の燃料電池を作製し、その出力特性の評価を行った。
- [0084] (燃料電池の作製)
ルテニウム-白金合金を担持したケッテンブラック100mgを水で失活させた後、デュポン社製5%ナフィオン溶液3mlを加え、超音波混合器で50°Cにて3時間攪拌して触媒ペーストとした。上で用いた合金組成は50atom%Ruで、合金と炭素微粉末の重量比は1:1とした。このペーストを1cm×1cmのカーボンペーパー(TGP-H

−120:東レ社製:アノード側集電体)上に2mg/cm²塗布し、130°Cで乾燥させ、アノードとした。また、触媒金属に白金を用い、アノードと同様の方法を用いてカソードを作製した。

- [0085] 得られた触媒電極を、ナフィオン117(デュポン社製、登録商標)膜の両面に温度150°C、圧力10kgf/cm²(10秒間)の条件でヒートプレスし、得られた膜−電極接合体を得た。
- [0086] 得られた膜−電極接合体を用いて、下記A−Iの構成の燃料電池を作製した。
- [0087] (比較例1)電池A:アノードの外側(ナフィオン117と接しているものと反対側の面)にPTFEシート(制限透過層)を接着。
- [0088] (実施例1)電池B:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)を接着、さらにカソードの外側(ナフィオン117と接しているものと反対側の面)にセルロース繊維シート(蒸発抑制層)を接着。
- [0089] (実施例2)電池C:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側にセルロース繊維シート(蒸発抑制層)を接着。
- [0090] (実施例3)電池D:アノードの外側のPTFEシート(制限透過層)を設けることなく、カソードの外側にのみセルロース繊維シートと穴あき金属板(蒸発抑制層)をこの順に接着。
- [0091] (実施例4)電池E:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側に穴あき金属板(蒸発抑制層)を接着。
- [0092] (実施例5)電池F:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側に穴あき金属板(蒸発抑制層)を空隙0.1mm隔てて装着。
- [0093] (実施例6)電池G:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側に穴あきプラスチック板(蒸発抑制層)を接着。
- [0094] (実施例7)電池H:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側に多孔性PTFEシート板(蒸発抑制層)を接着。
- [0095] (実施例8)電池I:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側に発泡金属シート板(蒸発抑制層)を接着。

- [0096] (実施例9)電池J:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側に発泡金属シート板(蒸発抑制層)を空隙0.1mmを隔てて装着。
- [0097] (比較例2)電池K:アノードの外側にPTFEシート(制限透過層)と燃料吸収材をこの順に接着、カソードの外側に高吸水性不織布シート(纖維直径の膨張が乾燥時の12倍)を接着。
- [0098] ここで、セルロース纖維シートとして、膜厚200μm、細孔サイズ1μm、空隙率80%のセルロース纖維シートを用いた。また、穴あき金属板および穴あきプラスチック板として、直径200μmの孔を表面全面に設け、開口率80%としたステンレス板およびPET製板を用いた。また、PTFEシートとして、膜厚80μm、細孔サイズ300nmの多孔質PTFEシートを用いた。発泡金属板としては、Fe—Cr—Ni合金の気孔率80%の厚さ0.2mmのものを用いた。高吸水性不織布シートは、ポリアクリルアミド(東洋紡社製ランシルF)を用いた。また、燃料吸収材として、ポリウレタンを用いた。
- [0099] (電池特性の評価)
- 電池A～電池Dの電池電圧の時間変化を測定した。得られた電池のアノードに30v/v%メタノール水溶液を、カソードには空気(1.1気圧、25°C)を、セル温度40°Cにてそれぞれ供給した。燃料および酸素の流速はそれぞれ100ml/min、および100ml/minとした。それぞれの電池を電池性能評価装置にセットして、1.5A定電流出力時の電池電圧を測定した。
- [0100] 図5は、電池A～電池Dの電池電圧の経時変化を示す図である。図5より、カソードの外側にセルロース纖維シートと穴あき金属板が設けられた電池B～電池D(実施例1～3)は、電池A(比較例1)に対して長期使用時の電池電圧の低下を抑制していることがわかる。
- [0101] 次に、電池B～電池Dを比較すると、カソード側のみの対策を行った電池Dに対し、アノード側の対策をあわせて行った電池Bでは、長時間使用時の電池電圧の低下を顕著に抑制していることがわかる。そして、さらにアノード側に燃料吸収材を設けた電池Cでは、電池電圧をさらに向上させ、その低下を抑制していることがわかる。
- [0102] なお、アノードおよびカソードのいずれについても対策を行わず、膜一電極接合体

のみを用いて同様の測定を行ったところ、電池Aの場合よりもさらに急速に出力が低下した。また、電池Dの初期のカーブを電池Aのカーブと比較すると、燃料極側のみ対策を行った電池Aは、使用開始初期の電池電圧の低下をある程度抑制していることがわかる。

[0103] また、表1は、上記電池A～電池Iの電池1セルあたりの燃料消費量を相対的に示したもの、および10h後のセル電圧を示し、出力の維持能力を示したものである。表1において、「対照」は、アノードの外側およびカソードの外側のいずれにも対策を施さなかった電池であり、この場合を1として各電池の燃料消費量を比較した。

[0104] (蒸発抑制層の水分保持機能の確認)

上記電池特性の評価試験の開始5、10h後に蒸発抑制層を取り出し、レファレンス試料の重量と比較して蒸発抑制層の水分保持機能を確認した。なお、レファレンス試料は、上記電池B～Jと同じ大きさ、材料の蒸発抑制層用の試料を上記試験時と同一時間、同一温湿度の条件下に置いたものとした。

[0105] この結果、電池B～Jに用いた全ての蒸発抑制層において、評価試験の開始5、10h後にレファレンス試料よりも重量が増加しており、これらの蒸発抑制層が水分保持機能を有することを確認できた。

[0106] [表1]

	対照	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1セルあたりの相対燃料消費	1	0.6	0.4	0.4	0.8	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
10h時間後のセル電圧(V)	0	0.25	0.31	0.1	0.26	0.25	0.26	0.28	0.27	0.25	0	

表1より、電池A～電池Jは、対照とした電池に対して燃料の消費が抑制されることがわかる。また、アノードの外側にPTFEシートが接着されており、カソードの外側にセルロース繊維シートが接着されている電池Bおよび電池Cでは、アノード側とカソード側に施した構成の相乗効果により、特に相対燃料消費量の低減が可能であることが

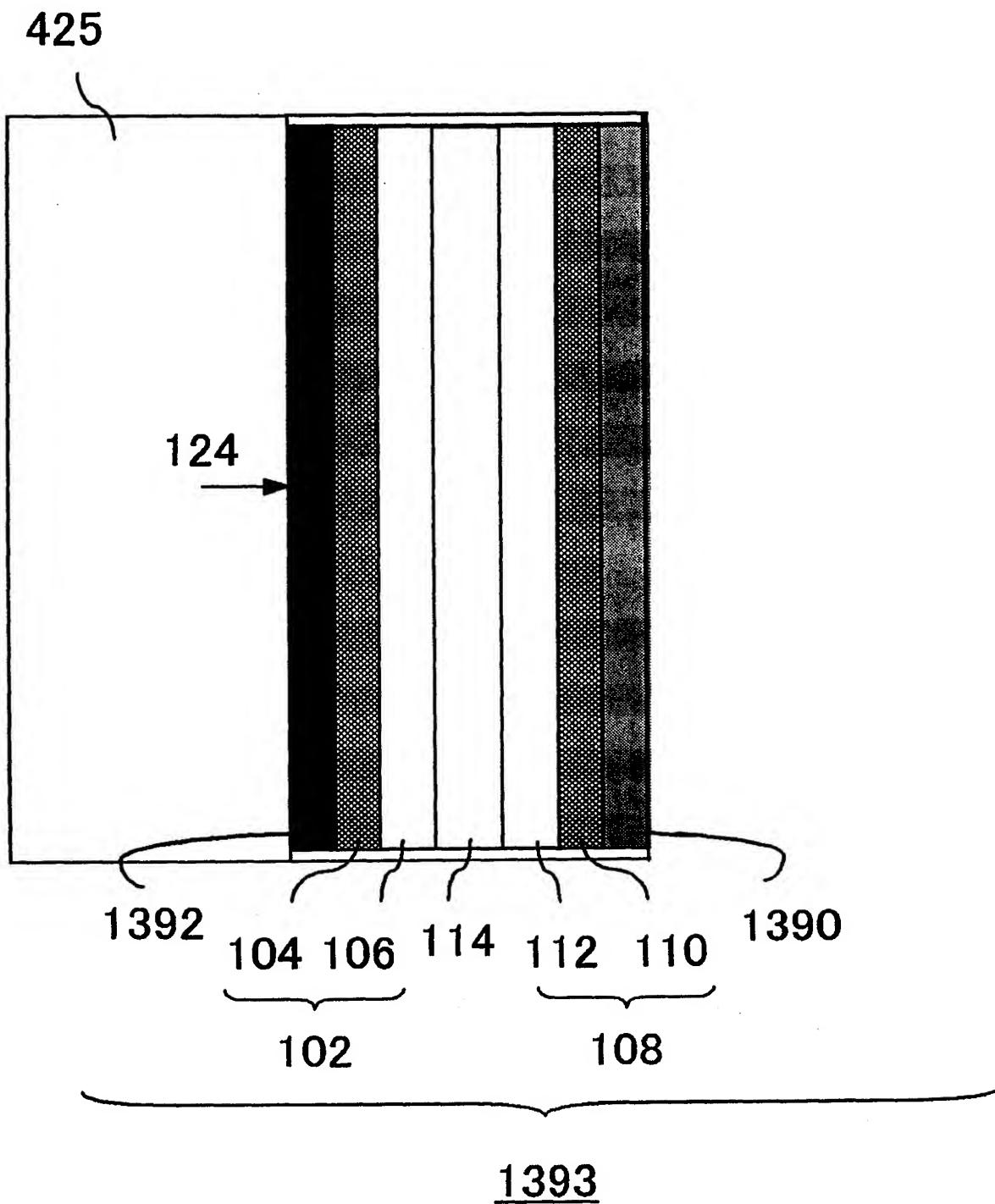
わかる。

- [0107] また、電池Eー電池Jに示すように、蒸発抑制層の種類が、セルロース繊維シート、穴開き板(パンチングプレート)、多孔性PTFEシート、発泡金属においてもその効果があることが明らかである。しかし、蒸発抑制層として、水を過度に吸収する吸水性高分子吸収体シートの場合は、吸水して、カソード簡素させる効果に加えて、それ自体が膨張して、酸化剤経路を塞いでしまうため、相対燃料消費は少なくとも、出力がでなくなってしまうことがわかる。
- [0108] 以上より、カソードの外側に保水性のセルロース繊維シートおよび穴開き金属板を設けるという簡素な構成で、燃料の浪費を抑制し、長期使用に伴う出力低下を抑制することができた。また、アノード側に制限透過層、さらに燃料吸収材を設けることにより、燃料の浪費をさらに抑制しつつ、長期間安定な出力が発揮される燃料電池を得ることができた。

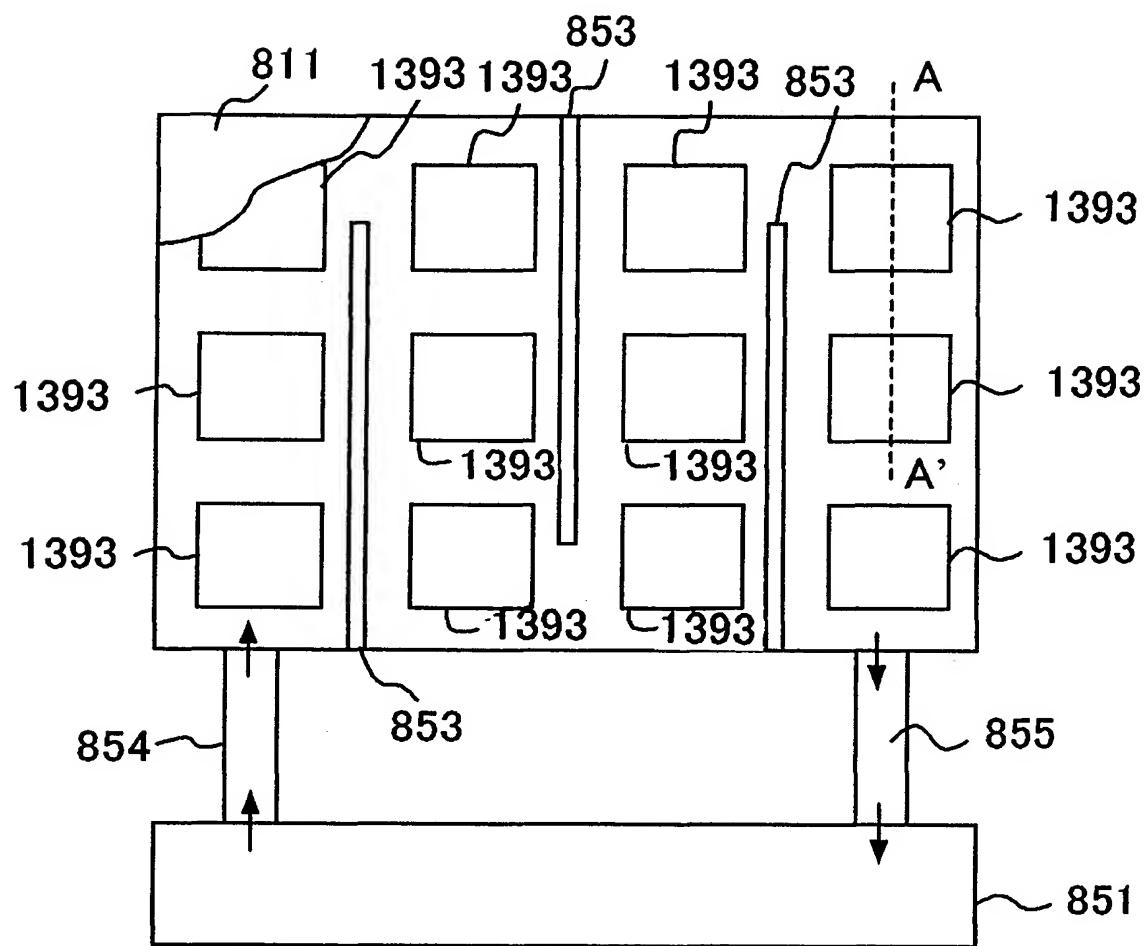
請求の範囲

- [1] 燃料制限透過部と、アノード集電体と、アノード触媒層と、固体電解質膜と、カソード触媒層と、カソード集電体と、蒸発抑制層と、がこの順に積層され、
前記蒸発抑制層は、通気孔を有する材料からなり、前記カソード集電体の面の少なくとも一部を覆うことを特徴とする固体電解質型燃料電池。
- [2] 前記蒸発抑制層が、繊維状材料を積層させたシートからなる層を有することを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。
- [3] 前記蒸発抑制層が、多孔質材料よりなることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。
- [4] 前記多孔質材料が、発泡金属又はポリテトラフルオロエチレンよりなることを特徴とする請求項3に記載の固体電解質型燃料電池。
- [5] 前記蒸発抑制層が、パンチングプレートよりなることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。
- [6] 前記パンチングプレートが金属材料よりなることを特徴とする請求項5に記載の固体電解質型燃料電池。
- [7] アノード側に供給される液体燃料を収容する燃料容器が、前記燃料制限透過部に隣接して設けられていることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の固体電解質型燃料電池。
- [8] 前記燃料容器は、前記燃料制限透過部の一部に隣接して設けられ前記液体燃料を吸収する燃料吸収部材を有し、
前記燃料制限透過部の前記燃料吸収部材に隣接していない部分は、電池反応によって生じた気体を排出する気体排出部を有することを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池。

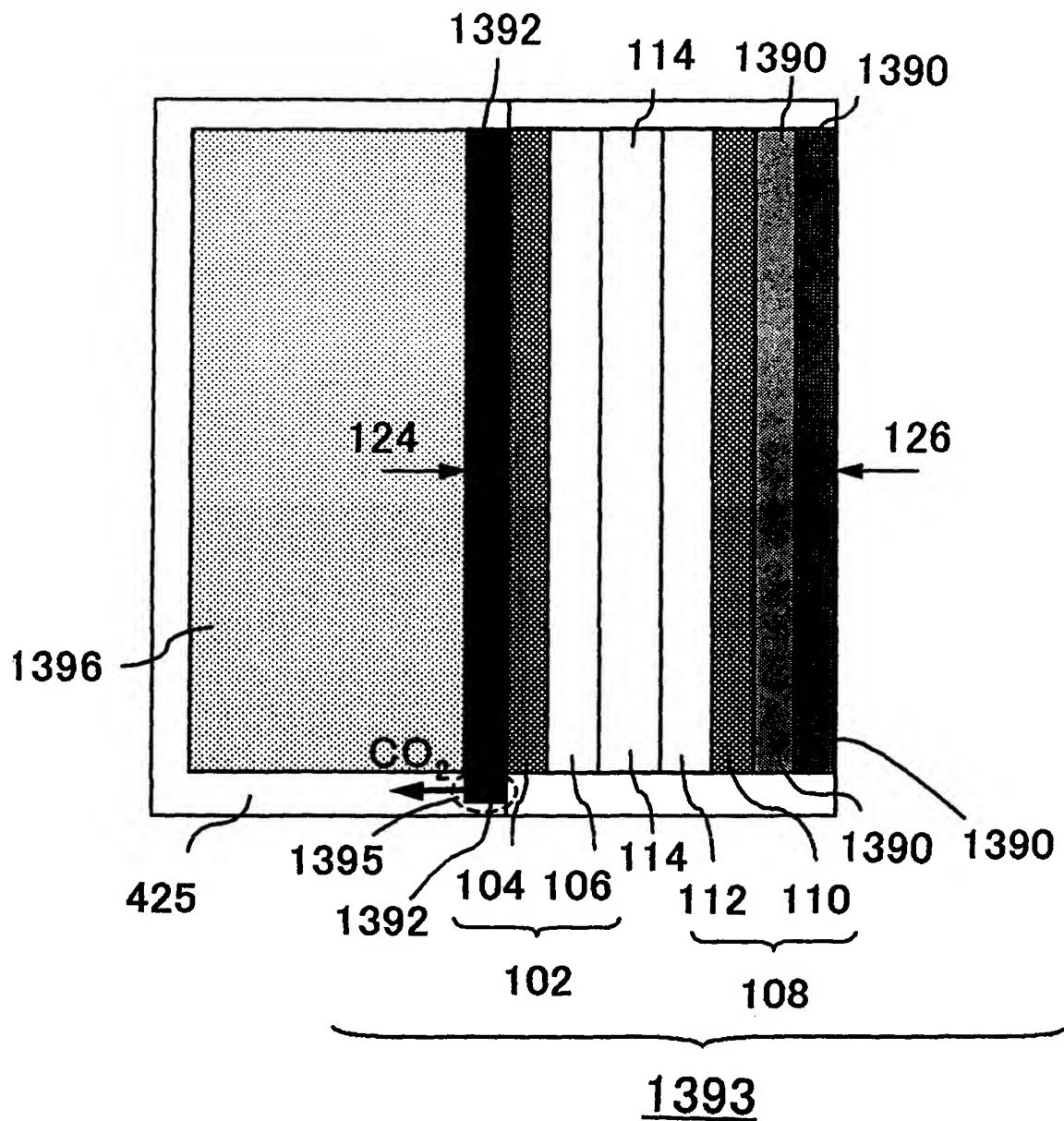
[図1]



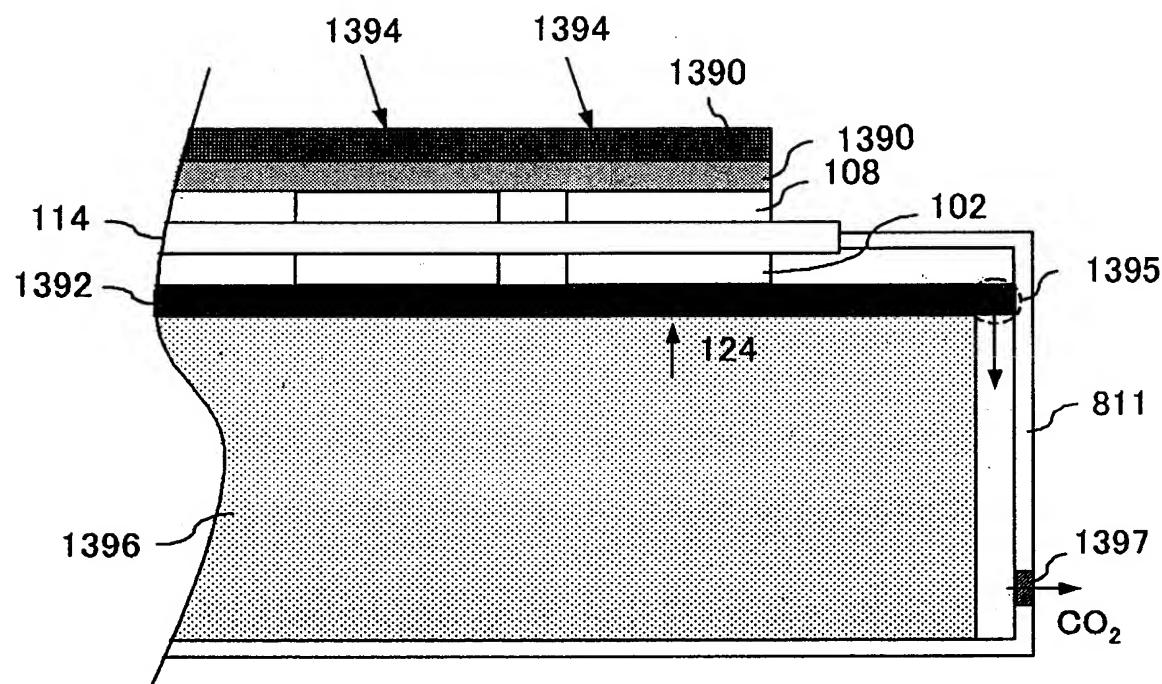
[図2]

1389

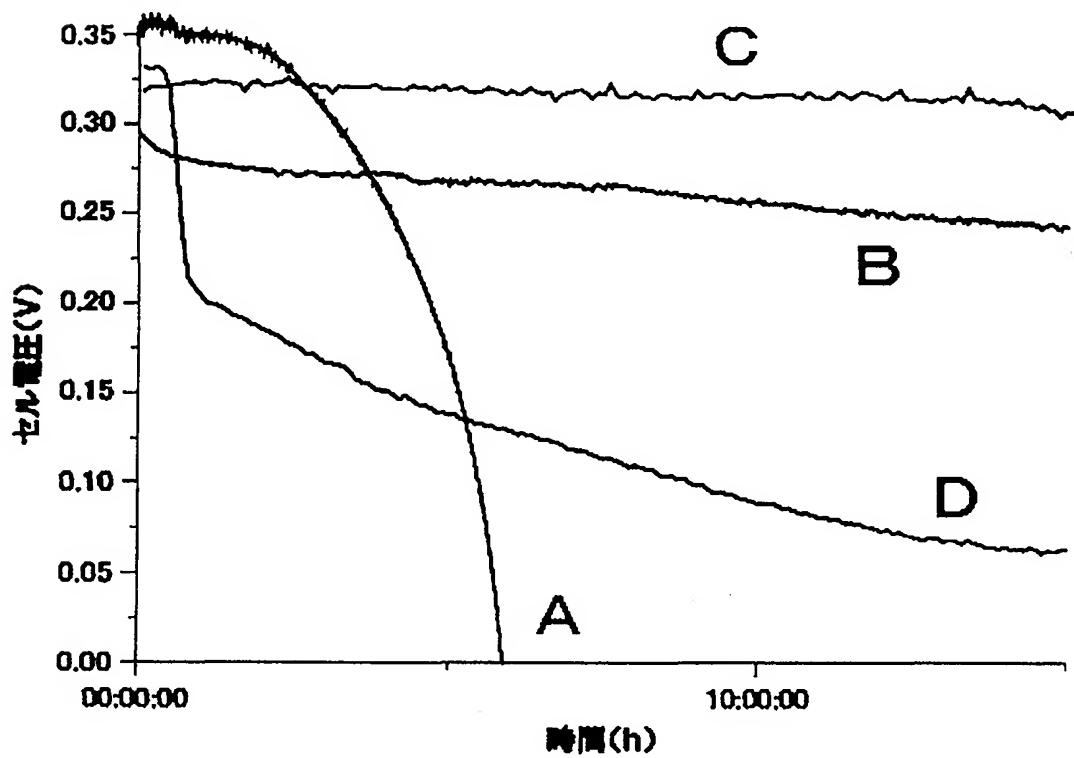
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-331900 A (Hitachi, Ltd.), 21 November, 2003 (21.11.03), Par. Nos. [0021], [0031], [0044] (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-231265 A (Nippon Baionikusu Kabushiki Kaisha), 16 August, 2002 (16.08.02), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-102070 A (Toshiba Corp.), 13 April, 2001 (13.04.01), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2005 (21.06.05)Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-14149 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	4-6
A	JP 2003-36860 A (Toray Industries, Inc.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ H01M8/02, 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ H01M8/02, 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-331900 A (株式会社日立製作所) 2003.11.21, 【0021】、【0031】、【0044】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-231265 A (日本バイオニクス株式会社) 2002.08.16, 特許 請求の範囲、【0008】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-102070 A (株式会社東芝) 2001.04.13, 特許請求の範囲、【0 015】 (ファミリーなし)	8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.2005

国際調査報告の発送日

12.07.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 武

4K 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献 (
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-14149 A (日立マクセル株式会社) 2004.01.15, 特許請求の範囲、【0024】 (ファミリーなし)	4-6
A	JP 2003-36860 A (東レ株式会社) 2003.02.07, 特許請求の範囲、(ファミリーなし)	2